

2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 260 261 262 263 264 265 266 267 268 269 270 271 272 273 274 275 276 277 278 279 280 281 282 283 284 285 286 287 288 289 290 291 292 293 294 295 296 297 298 299 300 301 302 303 304 305 306 307 308 309 310 311 312 313 314 315 316 317 318 319 320 321 322 323 324 325 326 327 328 329 330 331 332 333 334 335 336 337 338 339 340 341 342 343 344 345 346 347 348 349 350 351 352 353 354 355 356 357 358 359 360 361 362 363 364 365 366 367 368 369 370 371 372 373 374 375 376 377 378 379 380 381 382 383 384 385 386 387 388 389 390 391 392 393 394 395 396 397 398 399 400 401 402 403 404 405 406 407 408 409 410 411 412 413 414 415 416 417 418 419 420 421 422 423 424 425 426 427 428 429 430 431 432 433 434 435 436 437 438 439 440 441 442 443 444 445 446 447 448 449 450 451 452 453 454 455 456 457 458 459 460 461 462 463 464 465 466 467 468 469 470 471 472 473 474 475 476 477 478 479 480 481 482 483 484 485 486 487 488 489 490 491 492 493 494 495 496 497 498 499 500 501 502 503 504 505 506 507 508 509 510 511 512 513 514 515 516 517 518 519 520 521 522 523 524 525 526 527 528 529 530 531 532 533 534 535 536 537 538 539 540 541 542 543 544 545 546 547 548 549 550 551 552 553 554 555 556 557 558 559 560 561 562 563 564 565 566 567 568 569 570 571 572 573 574 575 576 577 578 579 580 581 582 583 584 585 586 587 588 589 590 591 592 593 594 595 596 597 598 599 600 601 602 603 604 605 606 607 608 609 610 611 612 613 614 615 616 617 618 619 620 621 622 623 624 625 626 627 628 629 630 631 632 633 634 635 636 637 638 639 640 641 642 643 644 645 646 647 648 649 650 651 652 653 654 655 656 657 658 659 660 661 662 663 664 665 666 667 668 669 670 671 672 673 674 675 676 677 678 679 680 681 682 683 684 685 686 687 688 689 690 691 692 693 694 695 696 697 698 699 700 701 702 703 704 705 706 707 708 709 710 711 712 713 714 715 716 717 718 719 720 721 722 723 724 725 726 727 728 729 730 731 732 733 734 735 736 737 738 739 740 741 742 743 744 745 746 747 748 749 750 751 752 753 754 755 756 757 758 759 760 761 762 763 764 765 766 767 768 769 770 771 772 773 774 775 776 777 778 779 780 781 782 783 784 785 786 787 788 789 790 791 792 793 794 795 796 797 798 799 800 801 802 803 804 805 806 807 808 809 810 811 812 813 814 815 816 817 818 819 820 821 822 823 824 825 826 827 828 829 830 831 832 833 834 835 836 837 838 839 840 841 842 843 844 845 846 847 848 849 850 851 852 853 854 855 856 857 858 859 860 861 862 863 864 865 866 867 868 869 870 871 872 873 874 875 876 877 878 879 880 881 882 883 884 885 886 887 888 889 890 891 892 893 894 895 896 897 898 899 900 901 902 903 904 905 906 907 908 909 910 911 912 913 914 915 916 917 918 919 920 921 922 923 924 925 926 927 928 929 930 931 932 933 934 935 936 937 938 939 940 941 942 943 944 945 946 947 948 949 950 951 952 953 954 955 956 957 958 959 960 961 962 963 964 965 966 967 968 969 970 971 972 973 974 975 976 977 978 979 980 981 982 983 984 985 986 987 988 989 990 991 992 993 994 995 996 997 998 999 1000 1001 1002 1003 1004 1005 1006 1007 1008 1009 1010 1011 1012 1013 1014 1015 1016 1017 1018 1019 1020 1021 1022 1023 1024 1025 1026 1027 1028 1029 1030 1031 1032 1033 1034 1035 1036 1037 1038 1039 1040 104

Print

Sep 30, 1994

TITLE: X-ray reflecting multilayer film prodn. for microscope, etc - by alternately laminating heavy element layers, e.g. of cobalt @, and light element layers

PRIORITY-DATA: 1993JP-0063790 (March 23, 1993)

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 06273596 A	September 30, 1994		010	G21K001/06

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP06273596A	March 23, 1993	1993JP-0063790	

ABSTRACTED-PUB-NO: JP06273596A  
BASIC-ABSTRACT:

Multilayer film with Bragg diffraction effect is prepd. by making alternate laminations of heavy element layers and light element layers.

Each heavy element layer is made of Co or a cpd. consisting mainly of Co and combined with not less than one of B, C, N, O, F, Al, Ar, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Hf, Ta, W, Os, Ir and Pt.

Typically a soft X-ray of 4.5 nm in wavelength is applied, at an incidence angle of 3 degrees, to a multilayer film comprising eighty alternate laminations of carbon layers each 1.6 nm thick and cobalt layers each 0.8 nm thick made on a substrate. The film shows a high reflectance of 18%.

USE/ADVANTAGE - High soft X-ray reflectance, excellent heat resistance, exact exposure time and long life can be obtd. in spectro-analytic and X-ray lithography device applications.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP06273596A  
EQUIVALENT-ABSTRACTS:

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

DERWENT-CLASS: K08 S03 V05  
CPI-CODES: K08-E;  
EPI-CODES: S03-E06; V05-E08; V05-F01A3; V05-F01B3; V05-F05A7X; V05-F05E3; V05-F08C1;

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-273596

(43)公開日 平成 6年(1994) 9月30日

(51)IntCl<sup>5</sup>

G 2 1 K 1/06

G 0 1 N 23/00

識別記号

C 8607-2G

7172-2J

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-63790

(22)出願日 平成 5年(1993) 3月23日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号

(72)発明者 竹中 久貴

東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 川村 朋晃

東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号 日

本電信電話株式会社内

(72)発明者 石井 芳一

東京都千代田区内幸町一丁目 1 番 6 号 日

本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 純之助

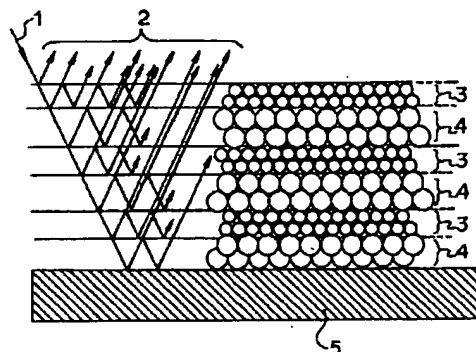
(54)【発明の名称】 X線光学素子

(57)【要約】

【目的】 重元素層と軽元素層とを交互に積層して構成されるブラッグ回折効果を有する多層膜分光反射鏡などの多層膜分光素子において、平滑で整った形状の多層膜からなり、軟X線反射率が高く耐熱性に優れた多層膜分光素子を提供する。

【構成】 重元素層と軽元素層とを交互に積層して構成されるブラッグ回折効果を有する多層膜分光素子において、重元素層にC<sub>60</sub>もしくはC<sub>60</sub>を主成分とするC<sub>60</sub>化合物を用いたX線光学素子。

図 1



1-入射軟X線

2-反射軟X線

3-物質A(重元素層)

4-物質B(軽元素層)

5-基板

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】重元素層と軽元素層とを交互に積層して構成されるブラッグ回折効果を有する多層膜分光素子において、上記重元素層はC<sub>o</sub>もしくはC<sub>o</sub>を主成分とする化合物よりなることを特徴とするX線光学素子。

【請求項2】請求項1において、C<sub>o</sub>を主成分とする化合物層は、C<sub>o</sub>にB、C、N、O、F、Al、Ar、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Hf、Ta、W、Os、Ir、Ptのうちから選択される少なくとも1種以上の元素と化合したC<sub>o</sub>化合物よりなることを特徴とするX線光学素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体材料など各種の材料の化学状態、化学組成、不純物濃度、中でも軽元素を高感度で分析する装置に必要な軟X線を選択する多層膜分光素子あるいは微細加工、X線顕微鏡、X線望遠鏡などに好適に用いられるX線光学素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】単色あるいは純単色の軟X線やX線を選択するために、多層膜が使用されるようになってきた。多層膜はシリコンや石英などの基板の上に、一般には軽元素層と重元素層とをそれぞれ所定の厚さで規則正しく積層して形成される。このような多層膜は、特に軟X線波長領域で回折格子や結晶に比べて反射率が高いという利点を有している。例えば、波長が4.5nmでは重元素層にNiを使用し、軽元素層にCを使用し、Ni層厚とC層厚の比率が1:2、両者を加えた厚み(周期長)が2.3nmで、100ペア層積層させたNi/C(NiとCを交互に積層)多層膜で計算上約37%という高い反射率が得られるなど、Ni/C多層膜は波長4.5nm直上で反射率が高いことが知られていた。なお、従来の多層膜分光素子に関する公知例として、例えば放射光、第5巻、第1号、(1992年)、第34頁が挙げられる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、例えば4.5~10nm程度の波長の軟X線を直入射(多層膜の垂線方向からの入射)あるいは直入射に近い角度(多層膜の垂線から0度~50度方向の入射角度)で分光・反射させるNi/C多層膜においては当然ながらNiの層厚が数nm以下と薄くなる。Niの融点が約1450℃と低いこと、また、一般に物質は数nmの膜厚以下では超微粒子などと同様にバルクの融点よりも更に融点が下がるためにAuなどの薄膜のように島状に凝集する。このため、Ni層を平滑な薄層状で0.5nmから1.5nm程度の厚みに形成することが困難であった。また、Niが凝集することで、Ni/C多層膜の界面の平滑性が乱れ、X線反射率が大幅に低下し、直入射に近い角度

の反射では反射率がほとんど得られず、例えば周期長3.3nmでNi層の厚みが1.1nmのNi/C多層膜では全く軟X線反射率が得られないという大きな問題があった。しかも、Ni層とC層の1層の厚みがそれぞれ1.5nm以上あるNi/C多層膜においても、高強度のX線や軟X線がこの多層膜に照射されると照射部の温度が上昇するため、この部分の積層構造が簡単に乱れ、この影響で反射率が低下してしまう。この反射率が低下すると分析応用の場合には、積層構造が変化しただけ精度や確度が悪くなり、またX線リソグラフィーなどに適用した場合にはレジストを適性時間露光することが困難となる。更には、多層膜そのものの寿命が短くなるなど様々な問題があった。

【0004】本発明の目的は、上記従来技術における問題点を解決するものであって、重元素層にC<sub>o</sub>、もしくはC<sub>o</sub>を主成分とする化合物を用い、平滑で整った積層構造の多層膜を形成して軟X線反射率が高く、しかも耐熱性に優れた多層膜分光反射鏡などの分光素子を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的を達成するために、本発明は重元素層と軽元素層とを交互に積層して構成されるブラッグ回折効果を有する多層膜分光反射鏡等に用いられる多層膜分光素子において、上記重元素層のNiの代わりにC<sub>o</sub>あるいはC<sub>o</sub>にB、C、N、O、F、Al、Ar、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Hf、Ta、W、Os、Ir、Ptのうちから選択される少なくとも1種以上の元素と化合したC<sub>o</sub>化合物を使用するものである。

## 【0006】

【作用】本発明者らは、重元素層と軽元素層とを交互に積層して構成した多層膜分光反射鏡等の分光素子において、重元素C<sub>o</sub>層の厚みが0.8nm、軽元素C層の厚みが1.6nmの周期長2.4nmで80ペア層積層させたC<sub>o</sub>/C多層膜の作製を試みたところ、Ni/C多層膜では作製できなかった短い周期長の多層膜であるにもかかわらず、平滑で整った形状の積層構造の形成が可能であること、波長4.5nmで直入射角3°での反射率が18%という極めて高い値を示すこと、またAr雰囲気中で、400℃、1時間の熱処理を行っても反射率は16%を維持し耐熱性に優れていることなどを見出した。一般に、多層膜は屈折率の差の大きな物質の層(通常は重元素層と軽元素層)が、それぞれ一定の厚みで交互に積層した構造としている。このような多層膜にX線や軟X線を入射させると、図1に示すように、各層で散乱したX線や軟X線の干渉効果により、入射角と多層膜の周期長(重元素層1層の厚みと軽元素層1層の厚みを加えた長さ)とで決まる特定の波長のX線を取り出すことができる。この原理により、多層膜はX線や軟X線の分光反

3

4

射鏡となる。これから理解されるように、多層膜反射鏡の反射の原理は全反射ではなくブラッグ反射である。この反射率は、一般にはフレネルの式を用いて計算により求められる。基板上に、複屈折率  $n_j(\lambda) = 1 - \sigma_j(\lambda) - i\beta_j(\lambda)$  で厚み  $d_j$  の膜を  $j=1$  から  $m$  ままで積み重ねた  $m$  層膜に、波長  $\lambda$  の平面波が真空中から入\*

$$R' = (r_j' + R_{j-1}' \cdot e^{-\Delta j}) / (1 + r_j' \cdot R_{j-1}' \cdot e^{-\Delta j})$$

..... (数1)

【0008】  $r_j'$  は  $n_{j+1}$  層と  $n_j$  層の界面での複素振幅反射率であり、次の(数2)、(数3)式で表わされる。 ※

$$r_j' = (n_{j+1} \cos \alpha_j - n_j \cos \alpha_{j+1}) / (n_j \cos \alpha_{j+1} + n_{j+1} \cos \alpha_j)$$

[p成分]

..... (数2)

【0010】

☆☆【数3】

$$r_j' = (n_{j+1} \cos \alpha_{j+1} - n_j \cos \alpha_{j+1}) / (n_j \cos \alpha_j + n_{j+1} \cos \alpha_{j+1})$$

[s成分]

..... (数3)

【0011】なお、(数1)式の  $\Delta j$  は位相差で、 $\Delta j = 4\pi n_j \cos \alpha_j / \lambda$  から求められる。また、 $\alpha_j$  はスネルの法則  $\sin \alpha_1 = \sin \alpha_0 / n_j$  から求められる。したがって、反射率は第  $m$  層から第1層まで、すなわち、基板上から多層膜の表面まで各界面ごとに、順次  $R'$  を計算することにより求められる。ここで、Co/C多層膜の波長4.5nmで直入射角3°での反射率を計算したところ、計算上においてもNi/C多層膜よりも高い反射率が得られることが判明した。また、CoにB、C、N、O、F、Al、Ar、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Hf、Ta、W、Os、Ir、Ptのうちから選択される少なくとも1種以上の元素と化合させたCo化合物を重元素層として用い、軽元素層にCを使用して、Ni/C多層膜と構造がほとんど同じ多層膜を作製したところ、Ni/C多層膜では積層構造の形成が困難であるにもかかわらず本発明のCo/C多層膜においては積層構造が容易に形成された。しかも、いずれもNi/C多層膜よりも実質上の反射率が高く、かつ耐熱性に優れた積層構造の多層膜が得られた。また、特に高い反射率を必要とせず、耐熱性の向上、すなわち経時劣化の少ない多層膜を求める場合は、Coと化合させる元素の含有量の上限を限定する必要はない。重元素層に、上記のCoまたはCo化合物を用い、かつ軽元素層にCを用いた多層膜を、(1)X線・軟X線を利用した各種の分析に適用した場合には、多層膜の反射率や耐熱性が一方の層にNiを用いた多層膜よりも向上するので、反射率向上の面からは感度や精度が向上し、耐熱性向上の面からは反射率の変化が一方の層にNiを用いた多層膜よりも少なく☆50

\* 射角  $\alpha$  で入ってきた場合を想定する。第  $j$  層から第  $j-1$  層への界面での複素振幅反射率を  $R_{j-1}'$  とすると第  $j+1$  層から第  $j$  層への界面での振幅反射率  $R'$  は、次の(数1)式で表わされる。

【0007】

【数1】

10※【0009】

【数2】

☆☆【数3】

☆なり精度や確度が向上する。また、(2)X線リソグラフィに適用した場合には、一方の層にNiを用いた多層膜よりも上記(1)と同様の理由でスルーホットの向上をはかることができ、反射率の劣化が少なくなり適性露光時間を正確に決められるようになる。さらに、(3)多層膜自身の寿命が延びるなどの効果を有するものである。

【0012】

30 【実施例】以下に、本発明の代表的な実施例を挙げ、さらに詳細に説明する。

〈実施例1〉スパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にCoを使用した多層膜を作製した。多層膜の構造はCo層の厚みが0.8nm、C層の厚みが1.6nmの周期長2.4nmで80ペア積層させたCo/C多層膜の作製し、作製した多層膜の軟X線反射率を波長4.5nmの放射光を用い直入射角3°で評価した。この結果、上記の光学条件において反射率が18%という極めて高い値を示した。また、Ar雰囲気中で、400℃、1時間の熱処理を行った場合、Ni/C多層膜では全く反射が生じなくなったのに比べ、本実施例のCo/C多層膜では10%という高い反射率を維持することができた。

【0013】〈実施例2〉実施例1と同様にスパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にCo-B化合物を使用した多層膜を作製した。Bの濃度は1wt.(重量)%から20wt.%とした。この多層膜は重元素層の厚みが0.8nm、C層の厚みが1.6nmの周期長2.4nmで80ペア積層させた構造とした。作製した多層膜の軟X線反射率を実施例1と同様に波長4.5nmの

放射光を用い直入射角 $3^\circ$ で評価した。この場合、得られた反射率を表1に示す。 \* 【0014】  
\* 【表1】

表 1

B濃度wt. %	1	2	4	8	12	20
反 射 率 %	17	18	20	17	14	12

【0015】また、上記の多層膜をAr雰囲気中で、400℃、1時間の熱処理を行った後の反射率を表2に示す。B濃度が多くなるほど耐熱性は向上した。 ※10

表 2

B濃度wt. %	1	2	4	8	12	20
反 射 率 %	10	16	18	16	14	12

【0017】〈実施例3〉実施例1と同様にスパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にC<sub>60</sub>-C化合物を使用した多層膜を作製した。Cの濃度は1wt.%から20wt.%とした。この多層膜は重元素層の厚みが0.8nm、C層の厚みが1.6nmの周期長2.4nmで300ペア積層させた構造とした。作製した多層膜の軟X線反射率を実施例1と同様に波長4.5nmの放射光を用い直入射角 $3^\circ$ で評価した。得られた反射率を表3に示す。 【0018】  
\* 【表3】

表 3

C濃度wt. %	1	2	4	8	12	20
反 射 率 %	17	18	20	18	15	13

【0019】また、上記の多層膜をAr雰囲気中で、400℃、1時間の熱処理を行った後の反射率を表4に示す。C濃度が多くなるほど耐熱性は向上した。 ☆

表 4

C濃度wt. %	1	2	4	8	12	20
反 射 率 %	10	16	19	17	15	13

【0021】〈実施例4〉実施例1と同様にスパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にC<sub>60</sub>-N化合物を使用した多層膜を作製した。Nの濃度は1wt.%から20wt.%とした。重元素層の厚みは0.8nm、C層の厚みは1.6nmの周期長2.4nmで80ペアとした。 ◆作製した多層膜の軟X線反射率を実施例1と同様に波長4.5nmの放射光を用い直入射角 $3^\circ$ で評価した。得られた反射率を表5に示す。 【0022】  
\* 【表5】

表 5

N濃度wt. %	1	2	4	8	12	20
反 射 率 %	17	18	20	18	14	12

【0023】また、上記の多層膜をAr雰囲気中で、400℃、1時間の熱処理を行った後の反射率を表6に示す。N濃度が多くなるほど耐熱性が向上した。 \*

\* 【0024】

【表6】

表 6

N濃度wt. %	1	2	4	8	12	20
反 射 率 %	10	15	18	17	13	11

【0025】〈実施例5〉実施例1と同様にスパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にC<sub>o</sub>-AlN化合物を使用した多層膜を作製した。AlNの濃度は1wt.%から20wt.%とした。重元素層の厚みは0.8nm、C層の厚みは1.6nmの周期長2.4nmで80倍\*10

\*アとした。作製した多層膜の軟X線反射率を実施例1と同様に波長4.5nmの放射光を用い直入射角3°で評価した。得られた反射率を表7に示す。

【0026】

【表7】

表 7

AlN濃度wt. %	1	2	4	8	12	20
反 射 率 %	17	18	20	18	16	15

【0027】また、上記の多層膜をAr雰囲気中で、400℃、1時間の熱処理を行った後の反射率を表8に示す。AlN濃度が多くなるほど熱処理前の反射率からの※

※低下の度合いが少なく耐熱性が向上した。

【0028】

【表8】

表 8

AlN濃度wt. %	1	2	4	8	12	20
反 射 率 %	11	16	18	17	15	14

【0029】〈実施例6〉実施例1と同様にスパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にC<sub>o</sub>-F化合物を使用した多層膜を作製した。Fの濃度は0.2wt.%から5wt.%とした。多層膜の構造も実施例1と同じとした。作製した多層膜の軟X線反射率を実施例1と同様に★

★波長4.5nmの放射光を用い直入射角3°で評価した。得られた反射率を表9に示す。

【0030】

【表9】

表 9

F濃度wt. %	0.2	0.5	1	2	5
反 射 率 %	18	18	19	20	19

【0031】また、上記の多層膜をAr雰囲気中で、400℃、1時間の熱処理を行った後の反射率を表10に示す。F濃度が多くなるほど耐熱性が向上した。☆

☆【0032】

【表10】

表 10

F濃度wt. %	0.2	0.5	1	2	5
反 射 率 %	5	8	11	17	15

【0033】〈実施例7〉実施例1と同様にスパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にC<sub>o</sub>-Ar化合物を使用した多層膜を作製した。Arの濃度は0.2wt.%から3wt.%とした。多層膜の構造も実施例1と同じとした。作製した多層膜の軟X線反射率を実施例1と同◆

◆様に波長4.5nmの放射光を用い直入射角3°で評価した。得られた反射率を表11に示す。

【0034】

【表11】

表 11

Ar 濃度wt. %	0. 2	0. 5	1	2	3
反 射 率 %	18	18	19	20	20

【0035】また、上記の多層膜をAr雰囲気中で、4 \* 【0036】  
00℃、1時間の熱処理を行った後の反射率を表12に 【表12】  
示す。Ar濃度が多くなるほど耐熱性が向上した。 \*

表 12

Ar 濃度wt. %	0. 2	0. 5	1	2	3
反 射 率 %	4	8	10	16	17

【0037】〈実施例8〉実施例1と同様にスパッタ法 ※様に波長4.5nmの放射光を用い直入射角3°で評価  
により軽元素層にCを用い、重元素層にC o -Ti 化合 した。得られた反射率を表13に示す。  
物を使用した多層膜を作製した。Tiの濃度は2wt. % 【0038】  
から30wt. %とした。多層膜の構造も実施例1と同じ 【表13】  
とした。作製した多層膜の軟X線反射率を実施例1と同※

表 13

Ti 濃度wt. %	2	5	10	20	30
反 射 率 %	18	17	16	14	12

【0039】また、上記の多層膜をAr雰囲気中で、4 ★確認された。  
00℃、1時間の熱処理を行った後の反射率を表14に 【0040】  
示す。Ti濃度が多くなるほど耐熱性が向上する傾向が★ 【表14】

表 14

Ti 濃度wt. %	2	5	10	20	30
反 射 率 %	13	14	13	11	10

【0041】〈実施例9〉実施例1と同様にスパッタ法 ☆と同様に波長4.5nmの放射光を用い直入射角3°で  
により軽元素層にCを用い、重元素層にC o -Ti N化 評価した。得られた反射率を表15に示す。  
合物を使用した多層膜を作製した。Ti Nの濃度は2w 【0042】  
t. %から30wt. %とした。多層膜の構造も実施例1と 【表15】  
同じとした。作製した多層膜の軟X線反射率を実施例1☆

表 15

Ti N 濃度wt. %	2	5	10	20	30
反 射 率 %	18	17	15	14	12

【0043】また、上記の多層膜をAr雰囲気中で、4 ◆が確認された。  
00℃、1時間の熱処理を行った後の反射率を表16に 【0044】  
示す。Ti N濃度が多くなるほど耐熱性が向上すること◆ 【表16】

表 16

Ti N 濃度wt. %	2	5	10	20	30
反 射 率 %	15	16	14	14	11

【0045】〈実施例10〉実施例1と同様にスパッタ\*50\*法により軽元素層にCを用い、重元素層にC o -V化合

11

物を使用した多層膜を作製した。Vの濃度は2wt.%から30wt.%とした。多層膜の構造も実施例1と同じとした。作製した多層膜の軟X線反射率を実施例1と同様に波長4.5nmの放射光を用い直入射角3°で評価した。この場合、得られた反射率を表17に示す。また、これらの多層膜をAr雰囲気中、400℃、1時間の熱\*

表 17

V濃度wt.%	2	5	10	20	30
反 射 率 %	18	18	17	15	13

【0047】

※ ※【表18】

表 18

V濃度wt.%	2	5	10	20	30
反 射 率 %	15	15	16	13	11

【0048】〈実施例11〉実施例1と同様にスパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にCo-Cr化合物を使用した多層膜を作製した。Crの濃度は1wt.%から99wt.%とした。多層膜の構造および評価法も実施例1と同じとした。得られた反射率を表19に示す。また、これらの多層膜をAr雰囲気中で、400℃、1時間の熱処理を行った後の反射率を表20に示す。この材料系の場合、Cr濃度が20%程度で熱処理前の反射率に比較して熱処理後の反射率の低下の割合が少なくなる傾向を示すことが確認された。

★℃、1時間の熱処理を行った後の反射率を表20に示す。この材料系の場合、Cr濃度が20%程度で熱処理前の反射率に比較して熱処理後の反射率の低下の割合が少なくなる傾向を示すことが確認された。

【0049】

【表19】

表 19

Cr濃度wt.%	1	5	10	20	30	50	80	99
反 射 率 %	18	17.5	16	15	14	13	12.5	12

【0050】

☆ ☆【表20】

表 20

Cr濃度wt.%	1	5	20	50	99
反 射 率 %	12	15	15	12	10

【0051】〈実施例12〉実施例1と同様にスパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にCo-Mn化合物を使用した多層膜を作製した。Mnの濃度は2wt.%から30wt.%とした。多層膜の構造および評価法も実施例1と同じとした。得られた反射率を表21に示す。また、これらの多層膜も同一構造のNi/C多層膜に比べて高い反射率を示した。

◆す。この多層膜も同一構造のNi/C多層膜に比べて高い反射率を示した。

【0052】

【表21】

表 21

Mn濃度wt.%	2	5	10	20	30
反 射 率 %	18	16	14	11	9

【0053】〈実施例13〉実施例1と同様にスパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にCo-Fe化合物を使用した多層膜を作製した。Feの濃度は2wt.%から30wt.%とした。多層膜の構造および評価法も実施例1と同じとした。得られた反射率を表22に示す。また、これらの多層膜も同一構造のNi/C多層膜に比べて高い反射率を示した。

\*す。この多層膜も同一構造のNi/C多層膜に比べて高い反射率を示した。

【0054】

【表22】



表 22

Fe濃度wt. %	2	5	10	20	30
反射率 %	18	16	14	13	11

【0055】〈実施例14〉実施例1と同様にスパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にCo-Cu化合物、Co-Zr化合物を使用した多層膜を作製した。これらのCoとの化合物の濃度は2wt.%から30wt.%とした。多層膜の構造および評価法も実施例1と同じとした。得られた反射率と濃度の関係はいずれもCo-Fe化合物と同様の値を示し、同一構造のNi/C多層膜に比べて高い反射率を示した。

【0056】〈実施例15〉実施例1と同様にスパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にCo-Nb化合物、Co-Mo化合物、Co-Ru化合物、Co-Rh化合物、Co-Pd化合物、Co-Hf化合物、Co-Ta化合物、Co-W化合物、Co-Zr化合物、Co-O化合物、Co-Os化合物、Co-Ir化合物、Co-Pt化合物を使用した多層膜を作製した。これら\*20

\*のCoとの化合物の濃度は2wt.%から30wt.%とした。多層膜の構造および評価法も実施例1と同じとした。得られた反射率と濃度の関係はいずれもCo-Cr化合物と同様、あるいはわずかに上回る値を示し、同一構造のNi/C多層膜に比べて高い反射率を示した。また、これらの多層膜をAr雰囲気中で、400℃、1時間の熱処理を行った場合、Coに化合させた物質の濃度が多くなるほど熱処理前の反射率に比較して熱処理後の反射率の低下の割合がCo-AlN化合物の場合よりも少なくなる傾向が認められ耐熱性が向上することが確認された。表23、24、25にこれら化合物の熱処理前後の反射率例を示す。

【0057】

【表23】

表 23

濃度 wt. %	Coとの化合物質									
	Nb		Mo		Ru		Rh		Pd	
	熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後
2	18	11	18	14	17	13	16	14	15	12
5	19	16	20	18	19	16	18	16	17	15
10	18	15	18	17	18	17	17	15	16	15
20	16	15	17	16	16	15	16	15	16	15
30	15	15	16	15	16	15	15	14	14	14

【0058】

※ ※【表24】

表 24

濃度 wt. %	Coとの化合物質									
	Hf		Ta		W		Zr		O	
	熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後	熱処理前	熱処理後
2	18	14	19	14	22	17	18	13	19	16
5	16	15	18	15	22	19	17	15	20	18
10	15	13	17	15	20	18	17	16	22	20
20	14	13	18	16	19	18	17	16	18	18
30	13	12	16	15	18	17	15	15	17	17

【0059】

★ ★【表25】

表 25

濃度 wt. %	C o との化合物質					
	H f		T a		W	
	熱処 理前	熱処 理後	熱処 理前	熱処 理後	熱処 理前	熱処 理後
2	1.8	1.4	1.7	1.3	1.8	1.2
5	1.9	1.8	1.8	1.6	1.9	1.5
10	2.0	1.8	2.0	1.9	2.0	1.6
20	1.8	1.8	1.8	1.7	1.8	1.6
30	1.7	1.7	1.6	1.6	1.7	1.4

【0060】〈実施例16〉実施例1と同様にスパッタ法により軽元素層にCを用い、重元素層にCo-BN化合物、Co-HfC化合物、Co-HfN化合物、Co-HfB<sub>2</sub>化合物、Co-NbC化合物、Co-TaC化合物、Co-TaN化合物、Co-TiC化合物、Co-WC化合物、Co-ZrC化合物を使用した多層膜を作製した。これらのCoとの化合物質の濃度は2wt. %から30wt. %とした。多層膜の構造および評価法も実施例1と同じとした。得られた反射率とCoとの化合\*

\*物質の濃度の関係はいずれも同一構造のNi/C多層膜に比べて高い反射率を示した。また、これらの多層膜をAr雰囲気中で、400℃、1時間の熱処理を行った場合、Coに化合させた物質の濃度が多くなるほど熱処理前の反射率に比較して熱処理後の反射率の低下が少なくなる傾向が認められ耐熱性が向上することが確認された。これらの結果を表26、27に示す。

【0061】

【表26】

表 26

濃度 wt. %	C o との化合物質									
	BN		TiC		HfC		HfN		HfB <sub>2</sub>	
	熱処 理前	熱処 理後	熱処 理前	熱処 理後	熱処 理前	熱処 理後	熱処 理前	熱処 理後	熱処 理前	熱処 理後
2	1.8	1.6	2.0	1.9	1.9	1.7	1.9	1.7	1.8	1.7
5	1.7	1.6	2.0	2.0	2.0	1.7	1.9	1.8	1.9	1.7
10	1.6	1.5	2.0	1.9	1.9	1.8	2.0	1.8	2.0	1.8
20	1.5	1.5	1.9	1.9	1.8	1.7	1.9	1.7	1.8	1.7
30	1.3	1.3	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7	1.6	1.7	1.7

【0062】

※ ※【表27】

表 27

濃度 wt. %	C o との化合物質									
	NbC		TaC		TaN		WC		ZrC	
	熱処 理前	熱処 理後	熱処 理前	熱処 理後	熱処 理前	熱処 理後	熱処 理前	熱処 理後	熱処 理前	熱処 理後
2	2.0	1.8	2.1	1.8	2.1	1.8	2.2	1.9	2.0	1.6
5	2.1	1.8	2.2	2.0	2.3	2.1	2.2	2.0	2.1	1.8
10	2.0	1.9	2.1	2.0	2.2	2.0	2.1	1.9	2.1	1.9
20	1.8	1.7	1.9	1.8	2.0	1.9	2.0	2.0	1.9	1.9
30	1.6	1.6	1.7	1.7	2.0	1.8	1.9	1.9	1.8	1.8

【0063】なお、上記実施例では、軟X線反射率測定★50★の波長として4.5nmの例のみを述べたが波長は4.5

nm以外でも反射率の向上、耐熱性の向上など、上記の実施例と同様の効果を示すことは言うまでもない。

#### 【0064】

【発明の効果】以上詳細に説明したごとく、本発明の重元素層としてC<sub>60</sub>またはC<sub>60</sub>化合物を用いた多層膜分光素子は、従来のNi/C多層膜に比較して耐熱性に優れ、短周期長化が可能となる。このため、本発明の多層膜を(1)X線・軟X線を利用した各種分析に適用した場合は多層膜の耐熱性が向上するため反射率の劣化が軽元素層にSiを用いた多層膜よりも少なくなり精度や確度10度が向上する。(2)X線リソグラフィーに適用する場合は、Ni/C多層膜よりも適性露光時間が正確に決め

られる。さらに、(3)多層膜自身の寿命が延びるなどの優れた効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

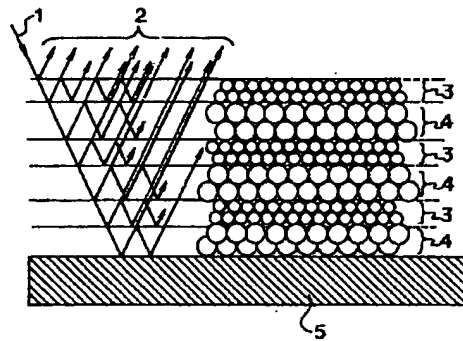
【図1】多層膜の構造と軟X線反射の原理を示す説明図。

#### 【符号の説明】

- 1…入射軟X線
- 2…反射軟X線
- 3…物質A(重元素層)
- 4…物質B(軽元素層)
- 5…基板

【図1】

図1



- 1—入射軟X線
- 2—反射軟X線
- 3—物質A(重元素層)
- 4—物質B(軽元素層)
- 5—基板